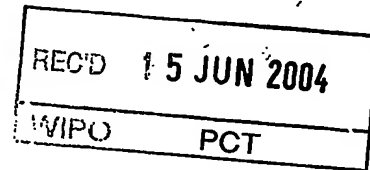


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 18 510.0

**Anmeldetag:**

24. April 2003

**Anmelder/Inhaber:**

Leybold Vakuum GmbH, 50968 Köln/DE

**Bezeichnung:**

Wärmespeichermittel

**IPC:**

F 25 B 9/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stanschus

Patentanwälte Patent Attorneys  
VON KREISLER SELTING WERNER

Deichmannhaus am Dom  
D-50667 KÖLN

von Kreisler Selting Werner · Postfach  
P.O. Box 10 22 41 · D-50462 Köln

Leybold Vakuum GmbH  
Bonner Straße 498  
50968 Köln

Unser Zeichen:  
030239de/Sg-Eb/scs

Patentanwälte  
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler  
Dipl.-Ing. Günther Selting  
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Karsten Werner  
Dipl.-Chem. Dr. Johann F. Fues  
Dipl.-Ing. Georg Dallmeyer  
Dipl.-Ing. Jochen Hilleringmann  
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Peter Jönsson  
Dipl.-Chem. Dr. Hans-Wilhelm Meyers  
Dipl.-Chem. Dr. Thomas Weber  
Dipl.-Chem. Dr. Jörg Helbing  
Dipl.-Ing. Alexander von Kirschbaum  
Dipl.-Chem. Dr. Christoph Schreiber

Köln,  
23. April 2003

Wärmespeichermittel

Die Erfindung bezieht sich auf ein Wärmespeichermittel für einen Tieftemperaturbereich, auf einen Regenerator für Tieftemperatur-Refrigeratoren sowie auf einen Tieftemperatur-Refrigerator.

Tieftemperatur-Refrigeratoren sind in der Regel mehrstufige Gaskältemaschinen, mit denen Temperaturen im Bereich von unter 15 Kelvin erzeugt werden. Derartige Gaskältemaschinen arbeiten nach verschiedenen Verfahren, beispielsweise nach dem Gifford-McMahon-, nach dem Stirling- oder dem Pulse-Tube-Verfahren. Unabhängig von den Arbeitsverfahren ist diesen Refrigeratoren gemeinsam, dass sie im Bereich eines sogenannten Kaltkopfs zwischen der Warmseite und der Kaltseite ein vom Arbeitsfluid durchströmtes Volumen aufweisen, welches mit dem Wärmespeicher-

mittel gefüllt ist und Regenerator genannt wird. Der Regenerator wird von einem Arbeitsfluid in beiden Richtungen alternierend durchströmt und dient als Zwischenspeicher für von dem Arbeitsfluid aufgenommene bzw. an dieses abgegebene Wärme. Der Regenerator dient also einer thermischen Separierung zwischen dem Arbeitsfluid im Kaltraum von demjenigen im kompressorseitigen Warmraum. Der Regenerator muss dafür im Vergleich zum durchströmenden Fluid über eine möglichst hohe Wärmekapazität verfügen. Während für Temperaturen bis 15 Kelvin als Wärmespeichermittel in dem Regenerator Edelstahl, Bronze, Blei oder andere Metallkörper verwendet werden können, ist dies für deutlich darunter liegende Temperaturen nicht möglich, da die spezifische Wärmekapazität dieser Metalle gegenüber der des Heliums ab 30 Kelvin abwärts drastisch abnimmt und im Bereich von unter 5 Kelvin sich der Null annähert. Für sehr niedrige Temperaturbereiche, also im Bereich von unter 15 Kelvin werden daher als Wärmespeichermittel in dem Regenerator Schüttkörper aus Selten-Erd-Verbindungen eingesetzt, wie beispielsweise in EP-A-0 411 591 beschrieben. Nachteilig an der Verwendung von Selten-Erd-Verbindungen ist ihr Magnetismus, der bei Anwendungen in starken Magnetfeldern, beispielsweise in Kernspintomographen, problematisch ist. Ferner sind Selten-Erdverbindungen oxidationsempfindlich, neigen wegen ihrer teilweisen Sprödigkeit beim Auftreten von Vibrationen zum Zerschlagen und sind teuer.

Auch Helium und andere tiefsiedende Gase sind als Speichermedium für sehr niedrige Temperaturbereiche geeignet. So hat beispielsweise Helium im Bereich von unter 15 Kelvin eine hohe spezifische Wärmekapazität mit einem druckabhängigem Maximum bei ungefähr 9 Kelvin, die damit in diesem Temperaturbereich weit über der Wärmekapazität von Metallen liegt. Aus DE-A-199 24 184 ist ein Regenerator bekannt, in dem als Wärme-Speicher-

medium Helium verwendet wird, das, ähnlich wie bei einem Wärmetauscher, in einer Rohrspirale oder einem Rohrbündel in dem Regenerator-Gehäuse stationär gelagert ist. Alternativ hierzu kann das Regenerator-Gehäuse mit dem Speichermedium Helium gefüllt sein, während das Arbeitsfluid das Regenerator-Gehäuse in Rohren durchströmt.

Versuche mit derartig konstruierten Regeneratoren ergaben jedoch, dass eine angestrebte Temperatur von 4,2 Kelvin nicht erreicht werden konnte, was auf den hohen Wärmeeintrag durch das metallische Spiral- bzw. Rohrmaterial und die zu geringe Kontakttoberfläche zurückzuführen ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Wärmespeichermittel mit einer hohen Wärmekapazität in einem sehr niedrigen Temperaturbereich, einen Regenerator und einen Tieftemperatur-Refrigerator mit einem Wärmespeichermittel hoher Wärmekapazität für sehr niedrige Temperaturen zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Merkmale der Ansprüche 1, 11 bzw. 12.

Das erfindungsgemäße Wärmespeichermittel für einen Tieftemperaturbereich, d.h. für Temperaturen unter 15 Kelvin, besteht aus einem für das Arbeitsfluid durchlässigen Satz gasdicht geschlossener Hohlkörper, wobei jeder Hohlkörper als Speichermedium eine Füllung aus einem tiefsiedenden Gas aufweist. Tiefsiedende Gase sind Gase, die einen Siedepunkt unterhalb 30 Kelvin haben. Dies trifft beispielsweise auf die Gase Wasserstoff, Helium und Neon, und zwar auf alle ihre Isotope zu. Tiefsiedende Gase haben naturgemäß bei niedrigen Temperaturen eine relativ hohe spezifische Wärmekapazität und sind daher gut geeignet als Speichermedium bei Temperaturen unterhalb von 30

Kelvin. Tiefsiedende Gase sind relativ preiswert und können in einem Hohlkörper mit einer Hohlkörperwand aus nicht magnetischem, mechanisch geeignetem, nicht oxidierendem und preiswertem Material eingeschlossen sein. Das Wärmespeichermittel kann also hinsichtlich seiner chemischen, mechanischen und magnetischen Eigenschaften an die Anwendung konstruktiv angepasst werden. Ferner weisen die gasdicht geschlossenen Hohlkörper gegenüber Rohren bzw. Spiralen eine erheblich größere Oberfläche auf, über die der Wärmeaustausch stattfindet. Hierdurch wird die Wärmeübertragung erheblich begünstigt.

Vorzugsweise ist das Speichermedium eine Hohlkörper-Füllung aus Helium. Unter einer Helium-Füllung ist eine Füllung mit einem Helium-Isotop zu verstehen, beispielsweise mit  $^3\text{He}$  oder  $^4\text{He}$ . Das Speichermedium Helium hat bei Temperaturen unter 15 Kelvin eine relativ hohe spezifische Wärmekapazität und ist daher gut geeignet als Speichermedium bei Temperaturen bis hinab in den Bereich 2 Kelvin. Helium ist ferner preiswert erhältlich.

Vorzugsweise weist die Heliumfüllung bei einer Temperatur von 4 Kelvin einen Druck von über 0,5 bar, insbesondere einen Druck oberhalb des kritischen Drucks auf. Bei einem Druck der Heliumfüllung von mehr als 0,5 bar wird eine absolute Wärmekapazität realisiert, die die auftretenden Wärmemengen in einem relativ kleinen Regenerator speichern kann. Ein derartiger Regenerator ist im Vergleich zu metallischen Wärmespeichern sehr kompakt.

Vorzugsweise sind das Material und die Wandstärke der Hohlkörperwand so gewählt, dass die thermische Eindringtiefe mindestens eine Wandstärke beträgt. Die thermische Eindringtiefe  $\mu$  ergibt sich aus der Gleichung

$$\mu = \sqrt{2 \frac{a}{f_{\text{mod}}}}$$

wobei  $a$  die Temperaturleitfähigkeit des gewählten Hohlkörperwand-Materialies bei der Arbeitstemperatur (beispielsweise 2 Kelvin) ist und  $f_{\text{mod}}$  die Modulationsfrequenz ist, mit der das Arbeitsgas das Wärmespeichermittel zyklisch alternierend durchströmt. Die Arbeitsfrequenz  $f_{\text{mod}}$  ist dabei für Tieftemperatur-Refrigeratoren mit ca. 1,0 Hz anzunehmen.

Vorzugsweise besteht die Wand des Hohlkörpers aus Metall oder Keramik. Metalle und auch Metalllegierungen weisen eine gute Wärmeleitfähigkeit auf und haben gute mechanische Eigenschaften, wodurch wiederum eine geringe Hohlkörperwandstärke realisiert werden kann. Die Hohlkörperwand kann aus Kupfer, Aluminium, Silber, Messing, Stahl oder aus anderen Metallen oder Metalllegierungen bestehen. Die Hohlkörperwand kann allerdings auch aus einem nicht metallischen Werkstoff bestehen, beispielsweise aus Saphir, Quarz, Diamant oder Keramik.

Durch die Wahl nicht-ferromagnetischer Metalle für die Hohlkörperwand kann ein Wärmespeichermittel zur Verfügung gestellt werden, das auch ohne weitere Maßnahmen für den Einsatz in starken Magnetfeldern, beispielsweise für den Einsatz in Kernspintomographen u.ä. geeignet ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung weist jeder Hohlkörper einen Durchmesser von weniger als 3,0 mm auf. Bei Durchmessern von weniger als 3,0 mm hat ein Satz von Hohlkörpern eine so große volumenspezifische Oberfläche, dass eine ausreichend schnelle Wärmeaufnahme bzw. -abgabe sichergestellt ist. Typische Durchmesser sind 0,2 bis 0,7 mm.

Vorzugsweise weist jeder Hohlkörper annähernd eine Kugelform auf. Durch die Wahl der Kugelform ist in der Hohlkörperschüttung ein über das gesamte Schüttungsvolumen ungefähr gleichbleibendes definiertes Verhältnis zwischen Hohlkörperoberfläche, Gesamt-Hohlkörpervolumen und Schüttungsvolumen sichergestellt.

Ein erfindungsgemäßer Regenerator weist ein Gehäuse auf, das mit dem oben beschriebenen Wärmespeichermittel gefüllt ist.

Ein erfindungsgemäßer Tieftemperatur-Refrigerator weist den vorgenannten Regenerator auf und ist als regenerativer Kreisprozess, vorzugsweise als Gifford-McMahon-, Stirling- oder Pulse-Tube-Refrigerator ausgebildet, wobei als Arbeitsfluid Helium verwendet wird. Es wird also sowohl als Speichermedium Helium als auch, getrennt hiervon, als Arbeitsfluid Helium verwendet.

Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Refrigerators,
- Fig. 2 einen Schnitt durch einen Refrigerator-Regenerator mit einer Füllung aus einem Satz heliumgefüllter Hohlkörper, und
- Fig. 3 einen Schnitt durch einen heliumgefüllten Hohlkörper.

In Figur 1 ist schematisch ein Refrigerator 10 dargestellt, der als wesentliche Komponenten einen Kompressor 12, einen Regenerator 14 und einen einen Kaltkopf aufweisenden Expansionsraum 16 aufweist. Der Kompressor 12 sowie der Regenerator 14 und der Expansionsraum 16 sind durch Leitungen 18,20 miteinander verbunden.

Durch den Kompressor 12 wird ein Arbeitsfluid, vorzugsweise Helium, verdichtet und ggf. vorgekühlt. Anschließend läuft das verdichtete Arbeitsfluid durch die Gasleitung 18 und durch den Regenerator 14, in dem es Wärme an ein in dem Regenerator 14 befindliches Wärmespeichermittel abgibt. Das Arbeitsfluid fließt weiter in den Expansionsraum 16 und wird dort einer Entspannung unterzogen. Das dabei sich abkühlende Arbeitsfluid nimmt insbesondere über eine Kaltfläche Wärme aus der Umgebung auf und wird anschließend durch die Leitung 20 wieder zurück zum Regenerator 14 geführt. Beim Durchströmen des Regenerators 14 nimmt das Arbeitsfluid in dem Wärmespeichermittel gespeicherte Wärme auf und wird durch die Leitung 18 wieder dem Kompressor 12 zugeführt. Der Regenerator 14 dient der thermischen Isolierung zwischen Kompressor 12 und Expansionsraum 16.

Der Refrigerator 10 kann als Gifford-McMahon-, Stirling- oder Pulse-Tube-Refrigerator ausgebildet sein, kann jedoch grundsätzlich auch nach einem anderen regenerativen Zyklus arbeiten, wobei zur Wärmezwischenspeicherung in einem Tieftemperaturbereich ein Regenerator 14 eingesetzt wird. Unter einem Tieftemperaturbereich sind Temperaturen zwischen 0 und 15 Kelvin zu verstehen.

Der in Figur 2 im Längsschnitt dargestellte Regenerator 14 wird im Wesentlichen gebildet von einem zylinderförmigen oder ovalen Gehäuse 24, an dessen querseitigen Gehäusewänden 26,27 die Lei-



tungen 18,20 münden. Das Regenerator-Gehäuse 24 weist als Wärmespeichermittel einen für das Arbeitsfluid gasdurchlässigen Satz 22 schüttbarer und gasdicht geschlossener Hohlkörper 30 auf. Der Regenerator 14 kann homogen oder geschichtet mit verschiedenen Schichten verschiedener Wärmespeichermittel gefüllt sein.

Alle Hohlkörper 30 sind annähernd gleich groß ausgebildet und haben annähernd Kugelform. Die Schüttung kann aber auch aus einer Mischung von Hohlkörpern verschiedener Durchmesser gebildet werden. Die Hohlkörperwand 32 besteht aus Kupfer oder aus einem anderen Metall oder einer Metalllegierung und weist eine Stärke von ungefähr 0,2 mm oder weniger auf. Der Durchmesser eines Hohlkörpers 30 beträgt 0,2 bis 2,0 mm, kann jedoch auch größer, jedoch nicht größer als 3,0 mm sein. Der Hohlkörper 30 ist gasdicht geschlossen und weist eine Füllung 34 aus Helium auf. Die Heliumfüllung 34 weist bei Raumtemperatur einen Druck von ungefähr 200 bar und bei einer Temperatur von 4 Kelvin einen Druck von mehreren bar auf. Die mit der Heliumfüllung 34 gefüllten Hohlkörper 30 können beispielsweise durch ein Herstellungsverfahren erzeugt werden, bei dem Tropfen des geschmolzenen Hohlkörperwand-Materials eine mit Heliumgas gefüllte Kühlkammer durchlaufen. Die Füllung der Hohlkörper kann aus einem einzigen oder einer Mischung der verschiedenen Helium-Isotope oder aber aus Isotopen des Wasserstoffes oder Neons oder einer Mischung aus den vorgenannten Elementen gebildet werden. Die Wahl des Materials für die Hohlkörperwand, die Modulationsfrequenz, mit der das Arbeitsgas den Regenerator alternierend durchströmt, sowie die Wandstärke des Hohlkörpers müssen so gewählt sein, dass die Eindringtiefe  $\mu$  mindestens das einfache der Wandstärke beträgt. Die Eindringtiefe  $\mu$  ergibt sich aus der Gleichung

$$\mu = \sqrt{2 \frac{a}{f_{\text{mod}}}}$$

wobei  $a$  die Temperaturleitfähigkeit des gewählten Hohlkörperwand-Materialies bei der Arbeitstemperatur (beispielsweise 4 Kelvin) ist und  $f_{\text{mod}}$  die Modulationsfrequenz ist, mit der das Arbeitsgas das Wärmespeichermittel zyklisch alternierend durchströmt. Die Arbeitsfrequenz  $f_{\text{mod}}$  ist dabei bei Tieftemperatur-Refrigeratoren beispielsweise mit ca. 1,0 Hz anzunehmen.

Das von den gasdicht geschlossenen und eine Heliumfüllung aufweisenden Hohlkörpern 30 gebildete Wärmespeichermittel weist gerade in dem sehr niedrigen Temperaturbereich von weniger als 15 Kelvin aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität von Helium in diesem Temperaturbereich eine hohe absolute Wärmespeicherkapazität in einem kleinen Volumen auf. Durch die Wahl eines geeigneten Metalles für die Hohlkörperwand 32 kann das Wärmespeichermittel in Bezug auf seine elektrischen, mechanischen und chemischen Anforderungen für jede Anwendung optimal angepasst werden, beispielsweise können für die Kühlung in Kernspintomographen nichtmagnetische Materialien für die Hohlkörperwand gewählt werden.

Neben den heliumgefüllten Hohlkörpern 30 können in dem Regenerator-Gehäuse auch andere Wärmespeicherelemente in separaten Schichten oder vermischt mit den heliumgefüllten Hohlkörpern 30 vorhanden sein, beispielsweise Wärmespeicherelemente aus Seltenen Erd-Legierungen.

ANSPRÜCHE

1. Wärmespeichermittel für einen Tieftemperaturbereich, bestehend aus einem Satz (22) schüttbarer Körper,  
  
dadurch gekennzeichnet,  
  
dass die Körper gasdicht geschlossene Hohlkörper (30) sind, wobei jeder Hohlkörper (30) als Speichermedium eine Füllung (34) aus einem tiefsiedenden Gas aufweist.
2. Wärmespeichermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermedium eine Füllung (34) aus Helium ist.
3. Wärmespeichermittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Heliumfüllung (34) bei einer Temperatur von 4 K einen Druck von mehr als 0,5 bar aufweist.
4. Wärmespeichermittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Heliumfüllung (34) bei Raumtemperatur einen Druck von annähernd 200 bar aufweist.
5. Wärmespeichermittel nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Material und die Wandstärke der Hohlkörperwand (32) so gewählt sind, dass die thermische Eindringtiefe mindestens eine Wandstärke beträgt.
6. Wärmespeichermittel nach Anspruch 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörperwand (32) aus Metall oder Keramik besteht.

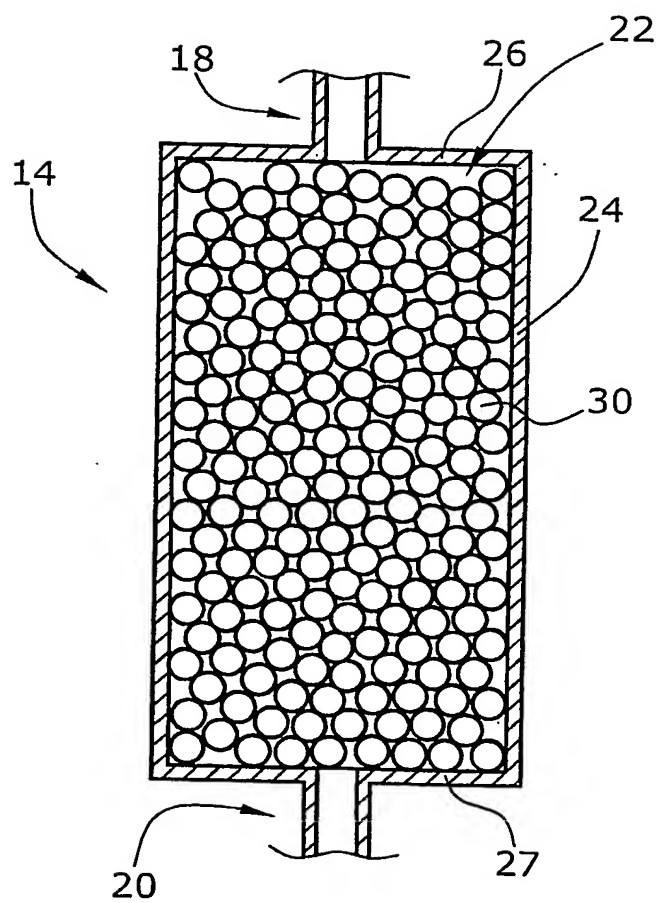
7. Wärmespeichermittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörperwand (32) aus Kupfer besteht.
8. Wärmespeichermittel nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wandstärke der Hohlkörperwand (32) kleiner als 1,0 mm ist.
9. Wärmespeichermittel nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper (30) annähernd eine Kugelform hat.
10. Wärmespeichermittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper (30) einen Durchmesser von weniger als 3,0 mm hat.
11. Regenerator (14) für einen Tieftemperatur-Refrigerator (10), mit einem Gehäuse (24), das mit dem Wärmespeichermittel (22) nach einem der Ansprüche 1-10 gefüllt ist.
12. Tieftemperatur-Refrigerator (10) mit einem Regenerator (14) nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch seine Ausbildung als Gifford-McMahon-, Stirling- oder Pulse-Tube-Refrigerator, wobei als Arbeitsfluid Heliumgas verwendet wird.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Wärmespeichermittel

Als Wärmespeichermittel für einen Tieftemperaturbereich unterhalb von 15 Kelvin werden üblicherweise Granulate aus Selten-Erdverbindungen verwendet. Die Materialkosten für Seltene Erden sind hoch. Ferner sind Seltene Erden magnetisch und daher nicht für alle Anwendungen geeignet. Das erfindungsgemäße Wärmespeichermittel für einen sehr niedrigen Temperaturbereich besteht aus einem Satz (22) schüttbarer und gasdicht geschlossener Hohlkörper (30), wobei jeder Hohlkörper (30) als Speichermedium eine Füllung (34) aus einem tiefsiedenden Gas aufweist. Hierdurch wird ein relativ preiswertes Wärmespeichermittel zur Verfügung gestellt, dessen physikalische, chemische, magnetische und mechanische Eigenschaften durch eine entsprechende Materialwahl an die jeweilige Anwendung angepasst werden können.

(Fig. 2)



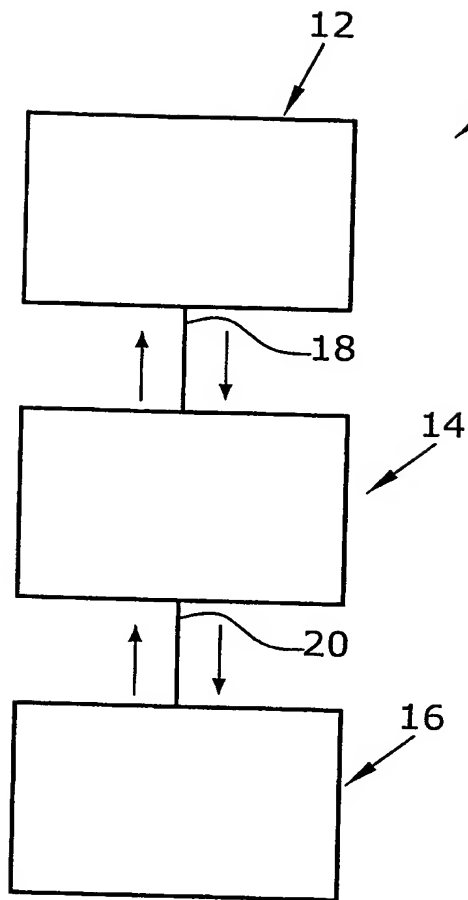


Fig.1

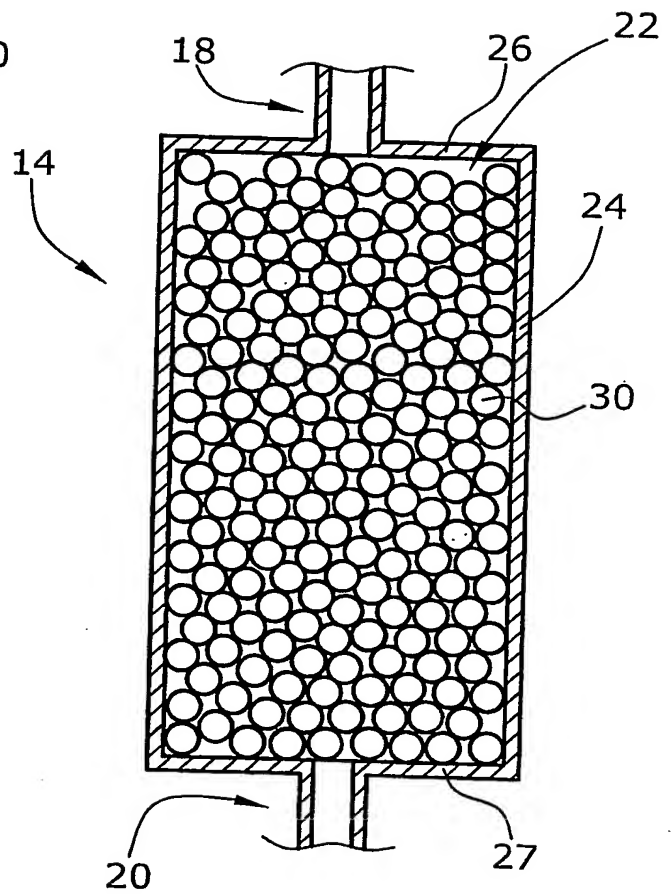


Fig.2

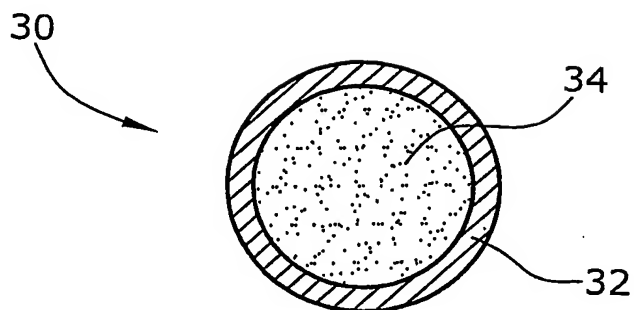


Fig.3